

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-213204
(P2003-213204A)

(43) 公開日 平成15年7月30日 (2003.7.30)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード (参考)
C 0 9 D 171/00		C 0 9 D 171/00	4 J 0 3 8
4/00		4/00	
4/02		4/02	
5/00		5/00	Z
163/00		163/00	
		審査請求 有	請求項の数 4 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2003-26946 (P2003-26946)
(62) 分割の表示 特願平6-303074の分割
(22) 出願日 平成6年11月11日 (1994.11.11)

(71) 出願人 000003034
東亜合成株式会社
東京都港区西新橋1丁目14番1号
(72) 発明者 丹羽 真
愛知県名古屋市中区船見町1番地の1 東
亜合成株式会社名古屋総合研究所内
(72) 発明者 太田 博之
愛知県名古屋市中区船見町1番地の1 東
亜合成株式会社名古屋総合研究所内
Fターム (参考) 4J038 DB002 DB262 DF001 FA062
FA112 FA152 GA06 GA08
GA10 GA12 GA13 GA15 KA03
PA17 PB03 PC02

(54) 【発明の名称】 缶外面用塗料

(57) 【要約】

【目的】 毒性等がなく、硬化速度が速く、重合時に収縮することがなく、さらにその塗膜が耐食性、耐水性、密着性等及び加工性に優れる缶外面用塗料の提供。

【構成】 2個のオキセタン環を有する化合物及び/又は3個のオキセタン環を有する化合物、並びに光カチオン重合開始剤を含有する缶外面用塗料組成物に活性エネルギー線を照射してなる缶外面用塗料である。上記缶外面用塗料組成物にエポキシ基を有する化合物をさらに含有する缶外面用塗料であり、またはビニルエーテル基を有する化合物をさらに含有する缶外面用塗料である。そして、これらの缶外面用塗料組成物に (メタ) アクリロイル基を有する化合物及び光ラジカル重合開始剤をさらに含有する缶外面用塗料である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 2個のオキセタン環を有する化合物及び／又は3個のオキセタン環を有する化合物、並びに光カチオン重合開始剤を含有する缶外面用塗料組成物に活性エネルギー線を照射してなる缶外面用塗料。

【請求項2】 エポキシ基を有する化合物をさらに含有する請求項1記載の缶外面用塗料組成物に活性エネルギー線を照射してなる缶外面用塗料。

【請求項3】 ビニルエーテル基を有する化合物をさらに含有する請求項1記載の缶外面用塗料組成物に活性エネルギー線を照射してなる缶外面用塗料。

【請求項4】 (メタ)アクリロイル基を有する化合物及び光ラジカル重合開始剤をさらに含有する請求項1、請求項2または請求項3にそれぞれ記載の缶外面用塗料組成物に活性エネルギー線を照射してなる缶外面用塗料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、オキセタン環を有する化合物からなる、優れた膜物性及び加工性を有する缶外面用塗料に関するものである。尚、本明細書においては、アクリロイル基又はメタクリロイル基を(メタ)アクリロイル基と表す。

【0002】

【従来の技術】 清涼飲料水等を収容する飲料缶及び食品を包装する食缶等の外面は、缶材の腐食を防止し、美的商品価値を高めるため、缶外面用塗料組成物の硬化膜により被覆されている。飲料缶及び食缶等においては、熱処理により殺菌処理が行われるため、缶外面用塗料組成物の塗膜の性能として、該熱処理工程に耐えることが要求されている。従来これらの塗料組成物は、エポキシ／アミノ系樹脂、アクリル／アミノ系樹脂、ポリエステル／アミノ系樹脂等の有機溶剤溶液をロールコーターにて鋼板上に塗装し、ガスオープンにて焼き付け硬化する方法がとられている。しかしこの方法は、①焼き付け時に多量の溶剤揮散を引き起こすために環境汚染の問題がある、②オープン設置に大きなスペースを必要とする、③塗料組成物の硬化に多大な熱を要する等のエネルギー効率が悪い等の問題を有するものである。近年、これらの問題点を解決する塗料組成物として、活性エネルギー線硬化性塗料組成物が用いられるようになってきている。活性エネルギー線硬化性塗料組成物は、本質的に無溶剤であるため環境汚染の恐れがなく、又活性エネルギー線照射装置は、ガスオープンに対して、エネルギー消費、必要スペース共に大幅に抑えることができる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 従来の活性エネルギー線硬化性塗料組成物の大部分は、活性エネルギー線開始ラジカル重合により硬化する、多官能性アクリレート及び不飽和ポリエステル等に集中しており、今日でも、これらの化合物は依然として大量に使用されている。しか

しながら、これらの化合物を缶外面用塗料組成物として使用した場合、この用途における膜厚は一般に数 μm 前後とする必要があるため、硬化時に酸素による重合阻害の影響が大きく、組成物の硬化性、又は塗膜の耐擦傷性、表面平滑性等を損ねてしまう傾向にあった。又、活性エネルギー線開始ラジカル重合以外の活性エネルギー線硬化技術としては、活性エネルギー線開始カチオン重合技術が実用化されている。特に活性エネルギー線開始カチオン重合は、酸素によって重合が阻害されることがないので、特に不活性雰囲気下で実施しなければならないという制限はなく、空气中で速やか且つ完全な重合を行うことができるという利点を有する。今日まで、活性エネルギー線開始カチオン重合技術の開発は、エポキシ樹脂及びビニルエーテルという2種類のモノマーに集中していた。特に光硬化性エポキシ樹脂は、接着性に優れ、又その塗膜は耐熱性及び耐薬品性が良好である。しかしながら、従来の光硬化性エポキシ樹脂においては、光重合速度が比較的遅いという欠陥をもつため、速やかな光硬化が求められる用途においては使用することができなかった。又、低分子量の光硬化性エポキシ樹脂は、変異原性をはじめとする毒性が指摘され、その危険性が問題視されている。一方、光硬化性ビニルエーテルは、揮発性があったり、臭気の強いものが多く、光硬化性エポキシと比較して硬化時の収縮が認められるものが多い。特に、基材への吸込み現象や基材とのグラフト反応による密着性の向上が期待できない、缶用塗料用組成物の製造においては、硬化時の収縮により密着性が損なわれる場合がある。又、従来の活性エネルギー線硬化性塗料組成物は、缶用塗料用組成物として使用した場合、その塗膜の耐食性、耐水性及び加工性等の性能が充分なものではなかった。

【0004】 本発明者らは、上記事情に鑑み、毒性等がなく、硬化速度が速く、重合時に収縮することがなく、その塗膜が耐食性、耐水性、密着性等及び加工性に優れた缶外面用塗料を見出すため鋭意検討したのである。

【0005】

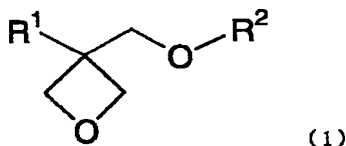
【課題を解決するための手段】 本発明者らは、種々の検討により、特定の構造を有する環状エーテルからなる組成物が、缶外面用塗料組成物として上記の課題を解決することができることを見出し本発明を完成した。すなわち、本発明の第1発明は、2個のオキセタン環を有する化合物及び／又は3個のオキセタン環を有する化合物、並びに光カチオン重合開始剤からなる缶外面用塗料、第2発明はエポキシ基を有する化合物をさらに含有する第1発明の缶外面用塗料、第3発明はビニルエーテル基を有する化合物をさらに含有する第1発明の缶外面用塗料、第4発明は(メタ)アクリロイル基を有する化合物及び光ラジカル重合開始剤をさらに含有する第1発明の缶外面用塗料、第2発明の缶外面用塗料または第3発明の缶外面用塗料である。以下、本発明を詳細に説明す

る。

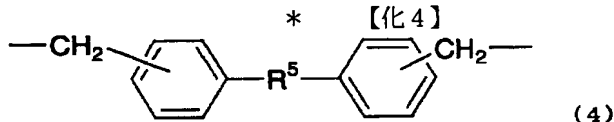
【0006】○1～4個のオキセタン環を有する化合物本発明で使用するオキセタン環を有する化合物は、オキセタン環を1～4個有するものである。オキセタン環を5個以上有する化合物を使用すると、組成物の塗膜に柔軟性が失われ、該組成物の塗膜を有する鋼板を缶に加工する際にヒビ割れを起こすことがある。本発明で使用するオキセタン環を有する化合物は、2個のオキセタン環を有する化合物及び/又は3個のオキセタン環を有する化合物であれば、種々のものが使用できる。1個のオキセタン環を有する化合物としては、具体的には下記一般式(1)で示される化合物等が挙げられる。

【0007】

【化1】



【0008】式(1)において、R¹は、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基或いはブチル基等の炭素数1～6個のアルキル基、炭素数1～6個のフルオロアルキル基、アリル基、アリアル基、フリル基又はチエンル基である。R²は、メチル基、エチル基、プロピル基或いはブチル基等の炭素数1～6個のアルキル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、2-メチルー1-プロペニル基、2-メチルー2-プロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基或いは3-ブテニル基等の炭素数2～6個のアルケニル基、フェニル基、ベンジル基、フルオロベンジル基、メトキシベンジル基或いはフェノキシエチル基等の芳香環を有する基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基或いはブチルカルボニル基等の炭素数2～6個のアルキルカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基或いはブトキシカルボニル基等の炭素数2～6個のアルコキシカルボニル基、又はエチルカルバモイル基、プロピルカルバモイル基、ブチルカルバモイル基或いはペンチルカルバモイル基等の炭素数2～6個のN-アルキルカルバモイル基等である。

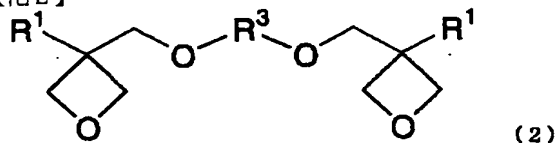


【0015】式(4)において、R⁵は、酸素原子、硫黄原子、メチレン基、NH、SO、SO₂、C(CF₃)₂又はC(CH₃)₂である。

*【0009】つぎに、2個のオキセタン環を有する化合物としては、下記一般式(2)で示される化合物等が挙げられる。

【0010】

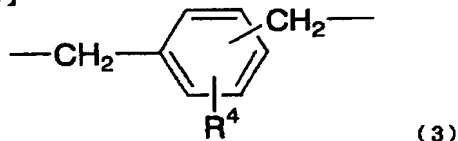
【化2】



【0011】式(2)において、R¹は、前記一般式(1)におけるものと同様の基である。R³は、例えば、エチレン基、プロピレン基或いはブチレン基等の線状或いは分枝状アルキレン基、ポリ(エチレンオキシ)基或いはポリ(プロピレンオキシ)基等の線状或いは分枝状ポリ(アルキレンオキシ)基、プロペニレン基、メチルプロペニレン基或いはブテニレン基等の線状或いは分枝状不飽和炭化水素基、カルボニル基、カルボニル基を含むアルキレン基、カルボキシ基を含むアルキレン基、又はカルバモイル基を含むアルキレン基等である。又、R³は、下記式(3)、(4)及び(5)で示される基から選択される多価基でもある。

【0012】

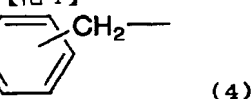
【化3】



【0013】式(3)において、R⁴は、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基或いはブチル基等の炭素数1～4個のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基或いはブトキシ基等の炭素数1～4個のアルコキシ基、塩素原子或いは臭素原子等のハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、低級アルキルカルボキシ基、カルボキシ基、又はカルバモイル基である。

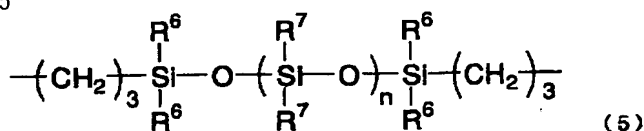
【0014】

【化4】



【0016】

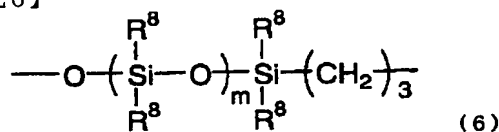
【化5】



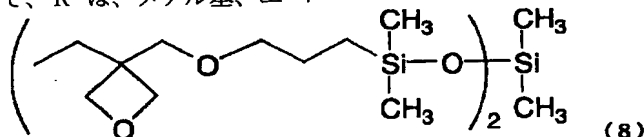
【0017】式(5)において、 R^6 は、メチル基、エチル基、プロピル基或いはブチル基等の炭素数1~4個のアルキル基、又はアリール基である。 n は、0~2000の整数であり、組成物の塗膜が高い表面硬度を要求される場合には、 n が0~6であることが好ましく、組成物の塗膜が高い引張強さを要求される場合には、 n が100~200であることが好ましい。 R^7 はメチル基、エチル基、プロピル基或いはブチル基等の炭素数1~4個のアルキル基、又はアリール基である。 R^7 は、下記式(6)で示される基から選択される多価基でもある。

【0018】

【化6】



【0019】式(6)において、 R^8 は、メチル基、エチル基、プロピル基或いはブチル基等の炭素数1~4個のアルキル基、又はアリール基である。 m は、0~2000の整数であり、組成物の塗膜が高い表面硬度を要求される場合には、 m が0~6であることが好ましく、組成物の塗膜が高い引張強さを要求される場合には、 m が100~200であることが好ましい。

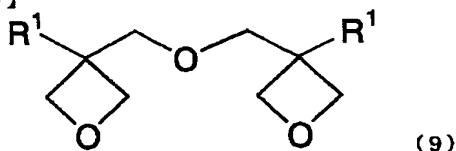


【0023】式(8)で示される化合物は、一般式(2)において、 R^1 がエチル基、 R^3 が式(5)で R^6 及び R^7 がメチル基、 n が1である化合物である。

【0024】2個のオキセタン環を有する化合物において、上記した化合物以外の好ましい例としては、下記一般式(9)で示される化合物がある。

【0025】

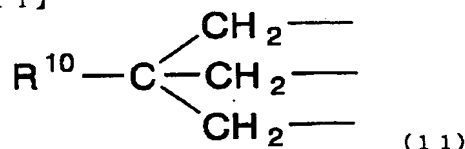
【化9】



【0026】3~4個のオキセタン環を有する化合物としては、下記一般式(10)で示される化合物等が挙げられる。

【0027】

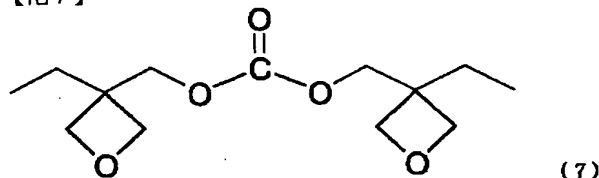
【化10】



*チル基、プロピル基及びブチル基等の炭素数1~4個のアルキル基、又はアリール基である。 m は、0~100の整数である。2個のオキセタン環を有する化合物の具体例としては、下記式(7)及び(8)で示される化合物等が挙げられる。

【0020】

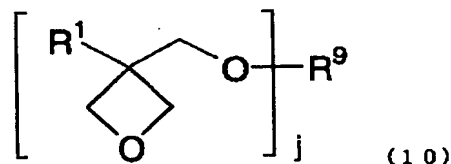
【化7】



【0021】式(7)で示される化合物は、式(2)において、 R^1 がエチル基、 R^3 がカルボキシ基である化合物である。

【0022】

【化8】



【0028】式(10)において、 R^1 は、前記一般式(1)におけるものと同様の基である。 R^8 は、例えば下記式(11)~(13)で示される基等の炭素数1~12の分枝状アルキレン基、下記式(14)で示される基等の分枝状ポリ(アルキレンオキシ)基又は下記式(15)で示される基等の分枝状ポリシロキシ基等が挙げられる。 j は、3又は4である。

【0029】

【化11】

【0030】式(11)において、 R^{10} はメチル基、

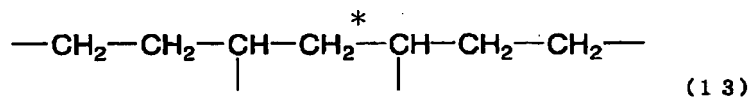
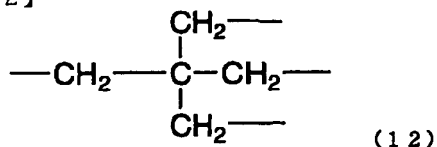
エチル基又はプロピル基等の低級アルキル基である。]

*【0032】

【0031】

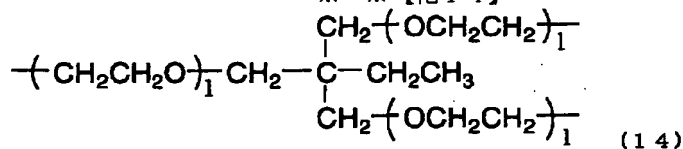
【化13】

【化12】



【0033】

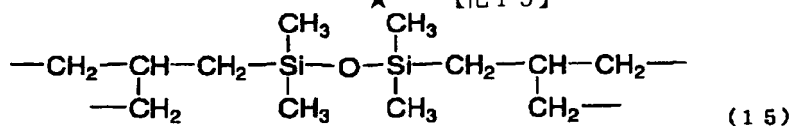
※ ※【化14】



【0034】 式(14)において、1は1~10の整数である。]

★【0035】

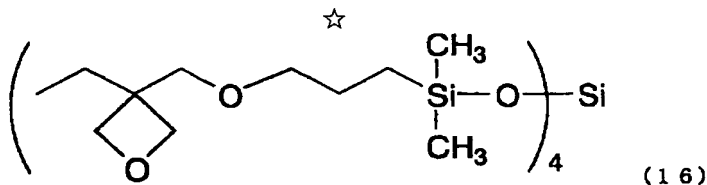
【化15】



【0036】 3~4個のオキセタン環を有する化合物の具体例としては、下記式(16)で示される化合物等が挙げられる。

☆【0037】

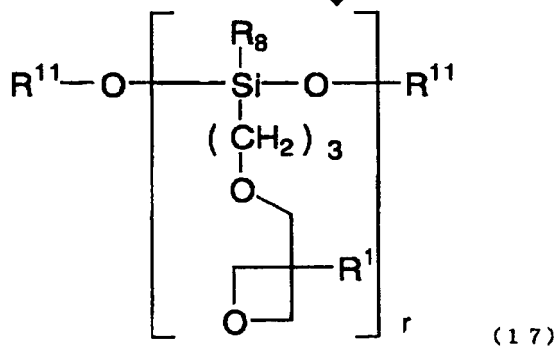
【化16】



【0038】 さらに、上記した以外の1~4個のオキセタン環を有する化合物の例としては、下記式(17)で示される化合物がある。

◆【0039】

【化17】



【0040】 式(17)において、R⁸は式(6)におけるものと同様の基である。R¹¹はメチル基、エチル基、プロピル基又はブチル基等の炭素数1~4のアルキル基又はトリアルキルシリル基であり、rは1~4であ

る。

【0041】 本発明で使用する2個のオキセタン環を有する化合物及び/又は3個のオキセタン環を有する化合物のより好ましい例としては、以下に示す化合物があ

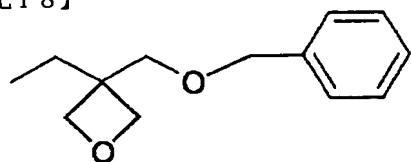
る。

【0042】

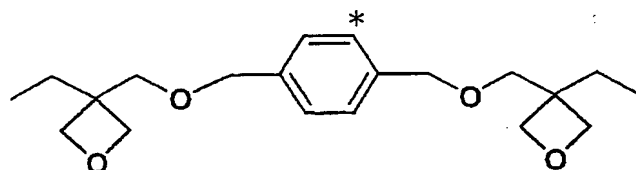
【化18】

* 【0043】

【化19】



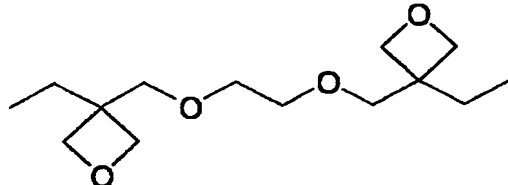
(18)



(19)

【0044】

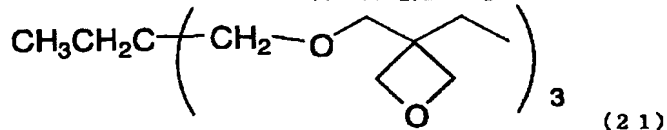
※ ※ 【化20】



(20)

【0045】

★ ★ 【化21】

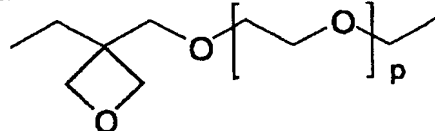


(21)

【0046】又、これら以外にも、分子量1000～5000程度の高分子量を有する、2個のオキセタン環を有する化合物及び／又は3個のオキセタン環を有する化合物も挙げられる。これらの例として、例えば以下の化合物が挙げられる。

【0047】

【化22】

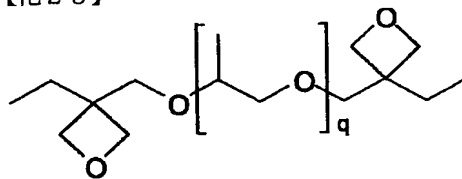


(22)

☆ここで、pは20～200である。

【0048】

30 【化23】

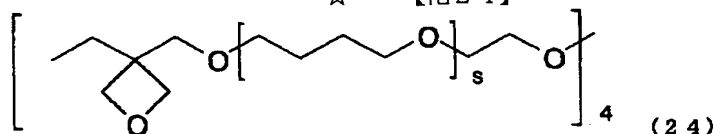


(23)

ここで、qは15～100である。

【0049】

★ 【化24】



(24)

ここで、sは20～200である。

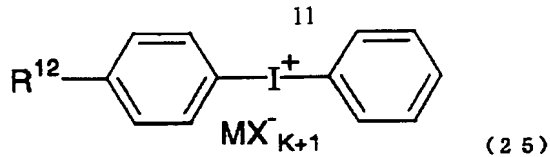
【0050】○光カチオン重合開始剤

本発明の組成物で使用する光カチオン重合開始剤としては、種々のものを用いることができる。これらの開始剤として好ましいものとしては、ジアリールヨードニウム塩、トリアリールスルホニウム塩が挙げられる。典型的

な光カチオン重合開始剤を下に示す。

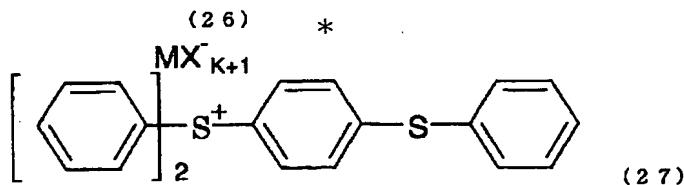
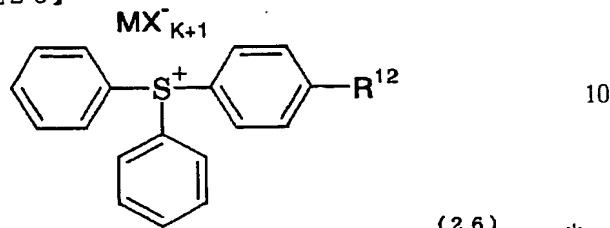
【0051】

【化25】



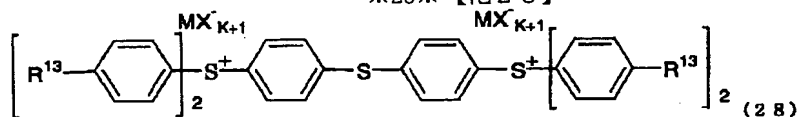
* 【0053】
【化27】

【0052】
【化26】



【0054】

※20※ 【化28】



【0055】式中、 R^{12} は、水素原子、炭素数1～18のアルキル基、又は炭素数1～18のアルコキシ基であり、 R^{13} は、水素原子、ヒドロキシアルキル基、ヒドロキシアルコキシ基であり、好ましくはヒドロキシエトキシ基である。Mは、金属好ましくはアンチモンであり、Xは、ハロゲン好ましくはフッ素であり、kは、金属の価数であり、例えばアンチモンの場合は5である。光カチオン重合開始剤は、オキセタン環を有する化合物に対して0.1～20重量%の割合で含有することが好ましく、より好ましくは0.1～10重量%である。後記する、第1発明の組成物にさらにエポキシ基を有する化合物及び／又はビニルエーテル基を有する化合物を含有させる場合は、オキセタン環を有する化合物、エポキシ基を有する化合物及び／又はビニルエーテル基を有する化合物の合計量に対して、0.1～20重量%の割合で含有することが好ましく、より好ましくは0.1～10重量%である。0.1重量%に満たない場合は、硬化性が十分なものでなくなり、他方、20重量%を越える場合は、光透過性が不良となり、均一な硬化ができなかったり、塗膜表面の平滑性が失われることがある。

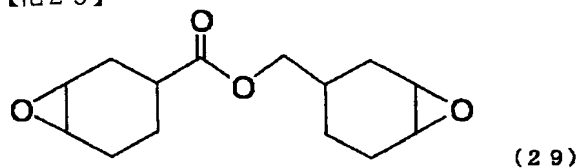
【0056】○その他の配合物

本発明の組成物には、上記した必須成分の他、必要に応じてその他の成分を配合することができる。本発明の第2発明は、第1発明の組成物に、さらにエポキシ基を有する化合物を含有する缶外面用塗料である。この場合、エポキシ化合物を組成物中に含有させることにより、組

成物の硬化速度をさらに改善することができる。エポキシ基を有する化合物としては、種々のものが使用できる。例えば、エポキシ基を1個有するエポキシ化合物としては、フェニルグリシジルエーテル及びブチルグリシジルエーテル等があり、エポキシ基を2個以上有するエポキシ化合物としては、ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、テトラエチレングリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル及びノボラック型エポキシ化合物等が挙げられる。特に本発明では脂環式エポキシ化合物を使用することが好ましく、例えば、以下に示す化合物等が挙げられる。

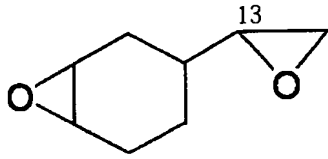
【0057】

【化29】



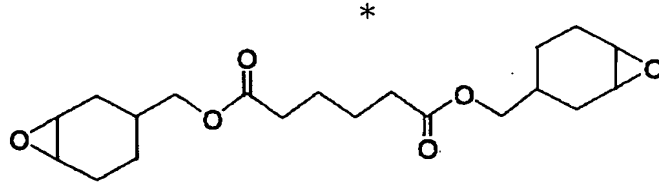
【0058】

【化30】



(30)

* 【0059】
【化31】



(31)

【0060】この場合、エポキシ基を有する化合物の配合割合としては、上記1～4個のオキセタン環を有する化合物とエポキシ基を有する化合物の合計量100重量部に対して、5～95重量部が好ましい。

【0061】本発明の第3発明は、第1発明の組成物に、さらにビニルエーテル基を有する化合物を含有する缶外面用塗料である。この場合、ビニルエーテル基を有する化合物を組成物中に含有させることにより、組成物の硬化速度をさらに改善することができる。ビニルエーテル基を有する化合物としては、種々のものが使用できる。例えば、ビニルエーテル基を1個有する化合物としては、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、プロペニルエーテルプロピレンカーボネート及びシクロヘキシルビニルエーテル等が挙げられる。ビニルエーテル基を2個以上有する化合物としては、シクロヘキサジメタノールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル及びノボラック型ジビニルエーテル等が挙げられる。この場合、ビニルエーテル基を有する化合物の配合割合としては、上記1～4個のオキセタン環を有する化合物とビニルエーテル基を有する化合物の合計量100重量部に対して、5～95重量部が好ましい。

【0062】本発明の第4発明は、第1発明の組成物に、第2発明の組成物に、または第3発明の組成物に、さらに(メタ)アクリロイル基を有する化合物及び光ラジカル重合開始剤を含有する缶外面用塗料である。この場合、(メタ)アクリロイル基を有する化合物を組成物中に含有させることにより、組成物粘度の調整、組成物の塗膜硬度の改質を行うことができる。(メタ)アクリロイル基を有する化合物としては、種々のものが使用できる。例えば、(メタ)アクリロイル基を1個有する化合物としては、フェノール、ノニルフェノール及び2-エチルヘキサノールの(メタ)アクリレート、並びにこれらのアルコールのアルキレンオキシド付加物の(メタ)アクリレート等が挙げられる。(メタ)アクリロイル基を2個有する化合物としては、ビスフェノールA、イソシアヌル酸、エチレングリコール及びプロピレングリコールのジ(メタ)アクリレート、並びにこれらのアルコールのアルキレンオキシド付加物のジ(メタ)ア

クリレート等が挙げられる。(メタ)アクリロイル基を3個有する化合物としては、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン及びイソシアヌル酸のトリ(メタ)アクリレート、並びにこれらのアルコールのアルキレンオキシド付加物のトリ(メタ)アクリレート等があり、

(メタ)アクリロイル基を4個以上有する化合物としては、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールのポリ(メタ)アクリレート等が挙げられる。又、ウレタン結合を主鎖とするウレタンアクリレート、エステル結合を主鎖とするポリエステルアクリレート、エポキシ化合物にアクリル酸を付加したエポキシ(メタ)アクリレート等の従来公知のアクリル系モノマー・オリゴマーなども挙げられる。この場合、(メタ)アクリロイル基を有する化合物の配合割合としては、上記1～4個のオキセタン環を有する化合物と(メタ)アクリロイル基を有する化合物の合計量100重量部に対して、5～95重量部が好ましい。本発明の第4発明においては、組成物に光ラジカル重合開始剤を配合する。光ラジカル重合開始剤としては、種々のものを用いることができ、好ましいものとしては、ベンゾフェノン及びその誘導体、ベンゾインアルキルエーテル、2-メチル[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-1-プロパノン、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、アリキルフェニルグリオキシレート、ジエトキシアセトフェノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-1-ブタンノン並びにアシルホスフィンオキシド等が挙げられる。これらの光ラジカル重合開始剤の含有量は、(メタ)アクリロイル基を有する化合物に対して0.01～20重量%であることが好ましい。

【0063】又、本発明においては、第1発明の組成物に、前記したエポキシ基を有する化合物、ビニルエーテル基を有する化合物並びに[(メタ)アクリロイル基を有する化合物及び光ラジカル重合開始剤]から選ばれる2種以上を配合することもできる。この場合、これらの配合割合としては、上記2個のオキセタン環を有する化合物及び/又は3個のオキセタン環を有する化合物、エポキシ基を有する化合物、ビニルエーテル基を有する化

20

30

40

50

合物及び(メタ)アクリロイル基を有する化合物の合計量100重量部に対して、エポキシ基を有する化合物、ビニルエーテル基を有する化合物及び(メタ)アクリロイル基を有する化合物の合計量が5~95重量部であることが好ましい。

【0064】本発明の組成物には、上記成分の他、100重量部の硬化性成分当たり100重量部までの量で無機充填剤、染料、顔料、粘度調節剤、処理剤、有機溶剤及び紫外線遮断剤のような不活性成分を配合することができる。

【0065】本発明の組成物には、光カチオン重合開始剤又は/及び光ラジカル重合開始剤の他に、光増感剤を加えて、UV領域の波長を調整することもできる。本発明において用いることができる典型的な増感剤としては、クリベロ[J. V. Crivello, Adv. in Polymer Sci., 62, 1(1984)]が開示しているものが挙げられ、具体的には、ピレン、ペリレン、アクリジノレンジ、チオキサントン、2-クロロチオキサントン及びベンゾフラビン等がある。

【0066】○使用方法

本発明の塗料組成物が使用できる基材の鋼板としては、種々のものに適用できる。例えば、電気陽メッキ鋼板、チンフリースチール、アルミニウム等があり、又これらの表面に酸化処理されたものや、静電的に綿実油、ジオクチルセバケート又はアセチルトリブチルシトレート等の油層が形成されたもの等も挙げられる。本発明の塗料組成物の使用方法としては、缶の構造によって適宜選択すればよい。例えば、塗料組成物を基材に塗装した後に成形する3ピース缶を製造する場合は、シート状基材にロールコート、スプレーコート或いはオフセット印刷により塗装或いは印刷し、この後に活性エネルギー線を照射する方法等が挙げられ、又、塗装前に成形を行う2ピ*

*ース缶を製造する場合は、成形された基材にスプレーコート或いはローラー等により曲面塗装或いは印刷を行った後、活性エネルギー線を照射する方法等が挙げられる。組成物として溶剤を配合したものを使用する場合は、前記活性エネルギー線の照射前に、加熱炉、遠赤外線又は超遠赤外線により加熱し、溶剤を蒸発させる。活性エネルギー線としては、紫外線、X線及び電子線等が挙げられる。紫外線により硬化させる場合に使用できる光源としては、様々なものを使用することができ、例えば水銀アークランプ、キセノンアークランプ、蛍光ランプ、炭素アークランプ及びタングステン-ハロゲン複写ランプ等が挙げられる。電子線により硬化させる場合には、通常300eV以下のエネルギーの電子線で硬化させるが、1Mrad~5Mradの照射量で瞬時に硬化させることも可能である。本発明では、安価な装置を使用することから、組成物の硬化に紫外線を使用することが好ましい。

【0067】本願発明の缶外面用塗料組成物の塗膜上には、さらに他の塗料等を塗布することもできる。

20 【0068】

【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げ、本発明をより具体的に説明する。尚、以下の各例における部は重量基準である。

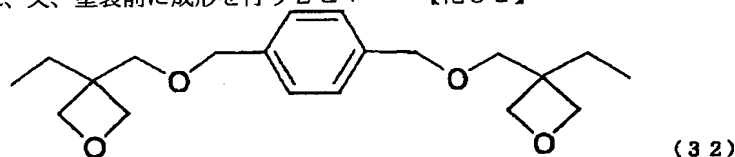
【0069】実施例1

●組成物の製造

オキセタン環を有する化合物として、下記オキセタン環を2個有する下記化合物(32)(以下成分Aという)100部、及び光カチオン重合開始剤として下記化合物(33)(以下成分Gという)4部を攪拌混合し、缶外面用塗料組成物を製造した。

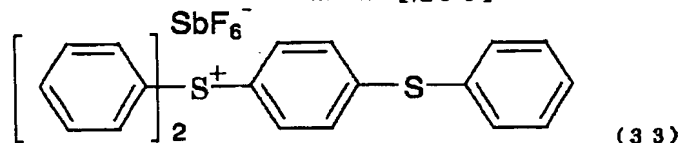
【0070】

【化32】



【0071】

※ ※ 【化33】



【0072】●評価

得られた組成物について、以下の評価を行った。その結果を下記表2に示す。

○硬化性

基材板として0.2mm厚の電気メッキブリキを使用

し、これに組成物をバーコーターを用いて塗膜厚が10

μmになるように塗工し、これを80W/cm、集光型の高圧水銀ランプの下から10cm位置で、コンベアスピード10m/minの条件で、水銀ランプの下を繰り返し通過させ、表面から粘着性がなくなるまでのパス回数(通過回数)で評価した。

【0073】○密着性

得られた塗膜に、1mm間隔で碁盤目に切り込みを入れ、JISK 5400に従い、密着性を評価した。尚、表2における○、△及び×は、以下の意味を示す。

○：ほとんど剥がれなし

△：50%以上残る

×：50%を超えて剥がれる

【0074】○耐食性

塗工された基材板を活性炭処理した水中に浸漬し、3℃で6ヶ月保持した。試験後の塗膜下の基材について腐食状態を評価した。

○：腐食なし

△：わずかに腐食が見られる

×：腐食が著しい

【0075】○耐熱水性

塗工された基材板を水中に浸漬し、100℃30分の熱処理を行った後、塗膜の白化状態を評価した。

○：白化なし

△：わずかに白化が見られる

×：全面に白化が見られる

【0076】○エリクセン加工性

塗工された基材板に対して、エリクセン成形加工試験記*

20 【0079】

【表1】

	A	B	C	D	E	F	G	H
実施例1	100						4	
実施例2	50	50					4	
実施例4	75					25	3	1
実施例5	25			50		25	3	1
実施例6	50				25	25	3	1
実施例7	75			25			4	
比較例1					100		4	
比較例2				25		75	1	3
比較例3					75	25	3	1
比較例4			25		75		4	

【0080】表1において、各数字は部を示す。又、表

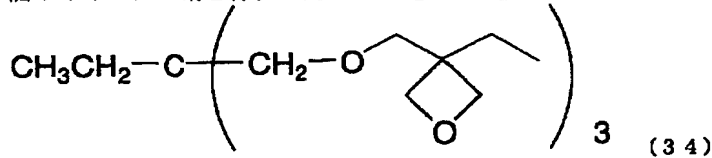
1において、成分B～Hは、以下の化合物を示す。

【0081】・成分B（3個のオキセタン環を有する化※

※化合物）

【0082】

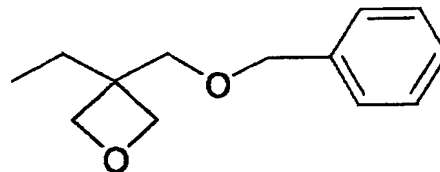
【化34】



【0083】・成分C（1個のオキセタン環を有する化合物）

【0084】

【化35】

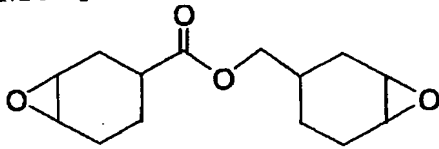


(35)

【0085】・成分D（2個のエポキシ基を有する化合物）

50 【0086】

【化36】

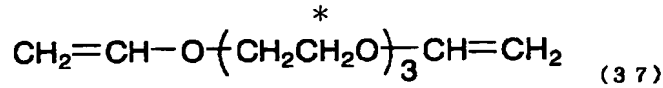


(36)

* 【0087】・成分E (2個のビニルエーテル基を有する化合物)

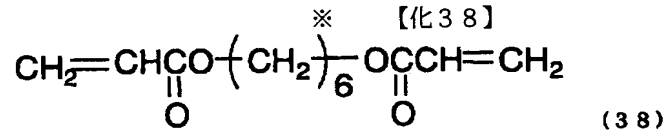
【0088】

【化37】



【0089】・成分F (2個のアクリロイル基を有する化合物) 10※ 【0090】

※ 【化38】



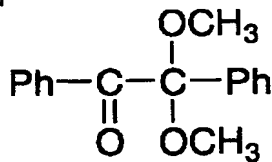
【0091】・成分H (光ラジカル重合開始剤)

★ 【0093】

【0092】

【表2】

【化39】



(39)

★

	硬化性 (パス)	密着性	耐食性	耐熱水性	エリクセン 加工性
実施例1	7	○	○	○	○
実施例2	6	○	○	○	○
実施例4	6	○	○	○	○
実施例5	2	○	○	○	△
実施例6	3	○	○	○	△
実施例7	2	○	○	○	○
比較例1	3	○	×	△	△
比較例2	11	×	△	○	×
比較例3	8	○	×	×	△
比較例4	3	○	△	○	○

【0094】

【発明の効果】本発明の缶外面用塗料組成物は、硬化速度が速く、重合時に収縮することがなく、その塗膜が耐

食性、耐水性、密着性等及び加工性に優れる優れた性質を有するものである。